

t 1/3/all

1/3/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

014521557 \*\*Image available\*\*  
WPI Acc No: 2002-342260/200238  
XRAM Acc No: C02-098350  
XRPX Acc No: N02-269138

**Method for preparing oxide superconducting wire of multi-filamentary structure involves heat treating tape-like wire having several filaments**  
Patent Assignee: SUMITOMO ELECTRIC IND CO (SUME ); SUMITOMO ELECTRIC IND LTD (SUME )

Inventor: AYAI N; FUJIKAMI J; KANEKO T; KOBAYASHI S

Number of Countries: 029 Number of Patents: 005

Patent Family:

| Patent No      | Kind | Date     | Applicat No   | Kind | Date     | Week     |
|----------------|------|----------|---------------|------|----------|----------|
| EP 1187233     | A2   | 20020313 | EP 2001402252 | A    | 20010829 | 200238 B |
| AU 200157802   | A    | 20020307 | AU 200157802  | A    | 20010803 | 200238   |
| JP 2002075091  | A    | 20020315 | JP 2000258841 | A    | 20000829 | 200238   |
| US 20020043298 | A1   | 20020418 | US 2001920947 | A    | 20010803 | 200238   |
| US 6546614     | B2   | 20030415 | US 2001920947 | A    | 20010803 | 200329   |

Priority Applications (No Type Date): JP 2000258841 A 20000829

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan | Pg | Main IPC | Filing Notes |
|-----------|------|-----|----|----------|--------------|
|-----------|------|-----|----|----------|--------------|

|            |    |   |    |             |  |
|------------|----|---|----|-------------|--|
| EP 1187233 | A2 | E | 15 | H01L-039/24 |  |
|------------|----|---|----|-------------|--|

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT  
LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI TR

|                |    |  |   |             |
|----------------|----|--|---|-------------|
| AU 200157802   | A  |  |   | H01B-012/10 |
| JP 2002075091  | A  |  | 9 | H01B-013/00 |
| US 20020043298 | A1 |  |   | H01L-039/24 |
| US 6546614     | B2 |  |   | H01L-039/24 |

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-075091

(43)Date of publication of application : 15.03.2002

(51)Int.Cl.

H01B 13/00

H01B 12/10

H01F 6/06

(21)Application number : 2000-258841

(22)Date of filing : 29.08.2000

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(72)Inventor : KANEKO TETSUYUKI

AYAI NAOKI

FUJIGAMI JUN

KOBAYASHI SHINICHI

## (54) METHOD FOR MANUFACTURING OXIDE SUPERCONDUCTING WIRE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a relation between a size of a particle of law material powder filling a metal pipe and a size of a superconductor filament included in an oxide superconducting wire, and according to the relation, provide a method for manufacturing the oxide superconducting wire which allows a critical current value of the wire to increase up to the maximum.

**SOLUTION:** A first metal tube filled with the law material powder is compressed in the radial direction of the first metal tube, to be formed into a wire element. A plurality of the wire elements fills a second metal tube, and the second metal tube is compressed in the radial direction of the first metal tube, so that a first wire, which has a plurality of first filaments in a round shape, is formed. The first wire is compressed in an axis direction, so that a second wire, which has a plurality of second filaments in a tape shape, is formed. The second wire is heat-treated, to be formed into an oxide superconducting wire including a plurality of superconductor filaments. The maximum diameter of the particle of the law material powder is smaller than the minor axis of the first or the second filament.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-75091

(P 2 0 0 2 - 7 5 0 9 1 A)  
(43) 公開日 平成14年 3 月15日 (2002. 3. 15)

| (51) Int. Cl. <sup>7</sup> | 識別記号 | F I        | テームコード (参考) |         |
|----------------------------|------|------------|-------------|---------|
| H01B 13/00                 | 565  | H01B 13/00 | 565         | D 5G321 |
| 12/10                      | ZAA  | 12/10      | ZAA         |         |
| H01F 6/06                  | ZAA  | H01F 5/08  | ZAA         | N       |

審査請求 有 請求項の数13 O L (全9頁)

(21) 出願番号 特願2000-258841 (P 2000-258841)

(22) 出願日 平成12年 8 月29日 (2000. 8. 29)

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社  
大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番33号

(72) 発明者 兼子 哲幸

大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電  
気工業株式会社大阪製作所内

(72) 発明者 綾井 直樹

大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電  
気工業株式会社大阪製作所内

(74) 代理人 100064746

弁理士 深見 久郎 (外 4 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化物超電導線材の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 金属管に充填される原材料粉末の粒子の大きさと線材の内部に含まれる超電導体フィラメントの大きさとの関係を明らかにし、その関係に基づいて臨界電流値を最大限度まで向上させることが可能な酸化物超電導線材の製造方法を提供することである。

【解決手段】 原材料粉末を充填した第1の金属管に縮径加工を施すことによって素線材を得る。複数の素線材を第2の金属管に充填し、第2の金属管に縮径加工を施すことによって、複数の第1のフィラメントを有する丸形状の第1の線材を得る。第1の線材に一軸方向の圧縮加工を施すことによって、複数の第2のフィラメントを有するテープ形状の第2の線材を得る。第2の線材に熱処理を施すことによって、複数の超電導体フィラメントを含む酸化物超電導線材を得る。原材料粉末の最大粒子径は第1または第2のフィラメントの短径よりも小さい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸化物超電導体の原材料粉末を準備する工程と、

前記原材料粉末を第 1 の金属管に充填する工程と、

前記原材料粉末が充填された第 1 の金属管に縮径加工を施すことによって素線材を得る工程と、

複数の前記素線材を第 2 の金属管に充填する工程と、

前記素線材が充填された第 2 の金属管に縮径加工を施すことによって、各々が前記原材料粉末を含む複数の第 1 のフィラメントを有する、横断面が等方的形状の第 1 の線材を得る工程と、

前記第 1 の線材に一軸方向の圧縮加工を施すことによって、各々が前記原材料粉末を含む複数の第 2 のフィラメントを有するテープ形状の第 2 の線材を得る工程と、  
前記第 2 の線材に熱処理を施すことによって、複数の超電導体フィラメントを含む酸化物超電導線材を得る工程とを備え、

前記原材料粉末の最大粒子径が、前記第 1 のフィラメントの短径よりも小さい、酸化物超電導線材の製造方法。

【請求項 2】 前記原材料粉末の最大粒子径が、前記第 2 のフィラメントの短径よりも小さい、請求項 1 に記載の酸化物超電導線材の製造方法。

【請求項 3】 前記熱処理が施された第 2 の線材に一軸方向の圧縮加工を施した後、熱処理を施す工程をさらに備える、請求項 1 または請求項 2 に記載の酸化物超電導線材の製造方法。

【請求項 4】 酸化物超電導体の原材料粉末を準備する工程と、

前記原材料粉末を第 1 の金属管に充填する工程と、

前記原材料粉末が充填された第 1 の金属管に縮径加工を施すことによって素線材を得る工程と、

複数の前記素線材を第 2 の金属管に充填する工程と、

前記素線材が充填された第 2 の金属管に縮径加工を施すことによって、各々が前記原材料粉末を含む複数の第 1 のフィラメントを有する、横断面が等方的形状の第 1 の線材を得る工程と、

複数の前記第 1 の線材を第 3 の金属管に充填する工程と、

前記第 1 の線材が充填された第 3 の金属管に縮径加工を施すことによって、各々が前記原材料粉末を含む複数の第 2 のフィラメントを有する、横断面が等方的形状の第 2 の線材を得る工程と、

前記第 2 の線材に一軸方向の圧縮加工を施すことによって、各々が前記原材料粉末を含む複数の第 3 のフィラメントを有するテープ形状の第 3 の線材を得る工程と、  
前記第 3 の線材に熱処理を施すことによって、複数の超電導体フィラメントを含む酸化物超電導線材を得る工程とを備え、

前記原材料粉末の最大粒子径が、前記第 2 のフィラメントの短径よりも小さい、酸化物超電導線材の製造方法。

【請求項 5】 前記原材料粉末の最大粒子径が、前記第 3 のフィラメントの短径よりも小さい、請求項 4 に記載の酸化物超電導線材の製造方法。

【請求項 6】 前記熱処理が施された第 3 の線材に一軸方向の圧縮加工を施した後、熱処理を施す工程をさらに備える、請求項 4 または請求項 5 に記載の酸化物超電導線材の製造方法。

【請求項 7】 前記一軸方向の圧縮加工は、圧延加工である、請求項 1 から請求項 6 までのいずれか 1 項に記載の酸化物超電導線材の製造方法。

【請求項 8】 酸化物超電導体の原材料粉末を準備する工程と、

前記原材料粉末を第 1 の金属管に充填する工程と、

前記原材料粉末が充填された第 1 の金属管に縮径加工を施すことによって素線材を得る工程と、

複数の前記素線材を第 2 の金属管に充填する工程と、

前記素線材が充填された第 2 の金属管に塑性加工を施すことによって、各々が前記原材料粉末を含む複数の原材料フィラメントを有するテープ形状の線材を得る工程と、

前記テープ形状の線材を熱処理することによって、複数の超電導体フィラメントを含む酸化物超電導線材を得る工程とを備え、

前記原材料粉末の最大粒子径が、前記原材料フィラメントの短径よりも小さい、酸化物超電導線材の製造方法。

【請求項 9】 前記酸化物超電導体は、ビスマス系酸化物超電導体である、請求項 1 から請求項 8 までのいずれか 1 項に記載の酸化物超電導線材の製造方法。

【請求項 10】 前記ビスマス系酸化物超電導体は、 $\text{Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O}$  系酸化物超電導体である、請求項 9 に記載の酸化物超電導線材の製造方法。

【請求項 11】 酸化物超電導体の原材料粉末を準備する工程は、非超電導相と組成比率  $(\text{Bi}, \text{Pb}) : \text{Sr} : \text{Ca} : \text{Cu}$  がほぼ  $2 : 2 : 1 : 2$  である超電導相とを含む原材料粉末を準備することを含む、請求項 10 に記載の酸化物超電導線材の製造方法。

【請求項 12】 前記超電導体フィラメントは、組成比率  $(\text{Bi}, \text{Pb}) : \text{Sr} : \text{Ca} : \text{Cu}$  がほぼ  $2 : 2 : 2 : 3$  である超電導相を含む、請求項 11 に記載の酸化物超電導線材の製造方法。

【請求項 13】 前記金属管は、銀または銀合金からなる、請求項 1 から請求項 12 までのいずれか 1 項に記載の酸化物超電導線材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、酸化物超電導線材の製造方法に関し、特に、酸化物超電導体の原材料粉末を金属管に充填する工程を備える多芯構造の酸化物超電導線材の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から、銅を含む酸化物超電導体を金属で被覆した多芯構造の酸化物超電導線材を製造する場合、以下の工程を採用することが知られている。

【0003】(i) 酸化物等の原材料粉末を銀等からなる金属管に充填した後、伸線加工等を施すことによって、単芯材を準備する。

【0004】(ii) 単芯材を複数本束ねて、別の金属管に充填して多芯構造の母材を形成する。

【0005】(iii) 多芯構造の母材に伸線加工、圧延加工等を施して線材形状を形成した後、原材料粉末を焼結するために熱処理して酸化物超電導線材を得る。

【0006】このような酸化物超電導線材の製造方法においては、金属管に充填される原材料粉末の因子と、酸化物超電導線材の性能（臨界電流値）との間には強い相関関係が存在する。特に、原材料粉末の因子としては、構成元素の比率、たとえば、 $\text{CaO}$ と $\text{CuO}$ からなるか、 $\text{CaCuO}_2$ の構成を有するか等の構成成分の種類や比率、さらには粉末を構成する粒子の大きさ（粒子径）等を挙げることができる。

【0007】これらの因子の中で、原材料粉末の粒子の大きさに着目した研究がいくつか報告されている。それらの報告では、平均粒子の大きさの観点から原材料粉末の粒子の大きさの因子を捉えた研究がなされているが、原材料粉末の粒子の大きさと線材の形状（たとえば、線材の内部に含まれる超電導体フィラメントの大きさ）との間の相関関係については考察がなされていない。このため、酸化物超電導線材が有する性能を最大限に引き出すことは困難であった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】そこで、この発明の目的は、金属管に充填される原材料粉末の粒子の大きさと線材の内部に含まれる超電導体フィラメントの大きさとの関係を明らかにし、その関係に基づいて臨界電流値を最大限度まで向上させることが可能な酸化物超電導線材の製造方法を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本願発明者は、金属管に充填される原材料粉末の粒子の大きさと線材の内部に含まれる超電導体フィラメントの大きさとの関係について種々の考察を行なった結果、酸化物超電導線材の臨界電流値を高めるためには、金属管に充填される原材料粉末の粒子径については、平均粒子径で最適値を選択するのではなく、最大粒子径で最適値を選択するとともに、その選択される最大粒子径の最適値を、製造される線材の内部に含まれる超電導体フィラメントの径に応じて調整する必要があることを見出した。この発明は、上記の本願発明者の知見に基づいてなされたものである。

【0010】この発明の1つの局面にしたがった酸化物超電導線材の製造方法は、以下の工程(a)～(g)と特徴(h)を備える。

【0011】(a) 酸化物超電導体の原材料粉末を準備する工程。

(b) 原材料粉末を第1の金属管に充填する工程。

【0012】(c) 原材料粉末が充填された第1の金属管に縮径加工を施すことによって素線材を得る工程。

【0013】(d) 複数の素線材を第2の金属管に充填する工程。

(e) 素線材が充填された第2の金属管に縮径加工を施すことによって、各々が原材料粉末を含む複数の第1のフィラメントを有する、横断面が等方的形状の第1の線材を得る工程。

【0014】(f) 第1の線材に一軸方向の圧縮加工を施すことによって、各々が原材料粉末を含む複数の第2のフィラメントを有するテープ形状の第2の線材を得る工程。

【0015】(g) 第2の線材に熱処理を施すことによって、複数の超電導体フィラメントを含む酸化物超電導線材を得る工程。

【0016】(h) 原材料粉末の最大粒子径が、第1のフィラメントの短径よりも小さいこと。

【0017】上記の製造方法において、原材料粉末の最大粒子径は、第2のフィラメントの短径よりも小さいことが好ましい。

【0018】また、上記の製造方法は、熱処理が施された第2の線材に一軸方向の圧縮加工を施した後、熱処理を施す工程をさらに備えるのが好ましい。

【0019】この発明のもう1つの局面にしたがった酸化物超電導線材の製造方法は、以下の工程(i)～

(q)と特徴(r)を備える。

【0020】(i) 酸化物超電導体の原材料粉末を準備する工程。

(j) 原材料粉末を第1の金属管に充填する工程。

【0021】(k) 原材料粉末が充填された第1の金属管に縮径加工を施すことによって素線材を得る工程。

【0022】(l) 複数の素線材を第2の金属管に充填する工程。

(m) 素線材が充填された第2の金属管に縮径加工を施すことによって、各々が原材料粉末を含む複数の第1のフィラメントを有する、横断面が等方的形状の第1の線材を得る工程。

【0023】(n) 複数の第1の線材を第3の金属管に充填する工程。

(o) 第1の線材が充填された第3の金属管に縮径加工を施すことによって、各々が原材料粉末を含む複数の第2のフィラメントを有する、横断面が等方的形状の第2の線材を得る工程と、

(p) 第2の線材に一軸方向の圧縮加工を施すことによって、各々が原材料粉末を含む複数の第3のフィラメントを有するテープ形状の第3の線材を得る工程。

50 【0024】(q) 第3の線材に熱処理を施すことに

よって、複数の超電導体フィラメントを含む酸化超電導線材を得る工程。

【0025】(r) 原材料粉末の最大粒子径が、第2のフィラメントの短径よりも小さいこと。

【0026】上記の製造方法において、原材料粉末の最大粒子径は、第3のフィラメントの短径よりも小さいことが好ましい。

【0027】また、上記の製造方法は、熱処理が施された第3の線材に一軸方向の圧縮加工を施した後、熱処理を施す工程をさらに備えるのが好ましい。

【0028】この発明にしたがった上述の製造方法において、一軸方向の圧縮加工は圧延加工であるのが好ましい。

【0029】この発明のさらに別の局面にしたがった酸化超電導線材の製造方法は、以下の工程(s)～(x)と特徴(y)を備える。

【0030】(s) 酸化超電導体の原材料粉末を準備する工程。

(t) 原材料粉末を第1の金属管に充填する工程。

【0031】(u) 原材料粉末が充填された第1の金属管に縮径加工を施すことによって素線材を得る工程。

【0032】(v) 複数の素線材を第2の金属管に充填する工程。

(w) 素線材が充填された第2の金属管に塑性加工を施すことによって、各々が原材料粉末を含む複数の原材料フィラメントを有するテープ形状の線材を得る工程。

【0033】(x) テープ形状の線材を熱処理することによって、複数の超電導体フィラメントを含む酸化超電導線材を得る工程。

【0034】(y) 原材料粉末の最大粒子径が、原材料フィラメントの短径よりも小さいこと。

【0035】この発明にしたがった酸化超電導線材の製造方法において、酸化超電導体はビスマス系酸化超電導体であるのが好ましい。ビスマス系酸化超電導体は、 $\text{Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O}$ 系酸化超電導体であるのが好ましい。

【0036】この場合、酸化超電導体の原材料粉末を準備する工程は、非超電導相と組成比率( $\text{Bi, Pb} : \text{Sr} : \text{Ca} : \text{Cu}$ )がほぼ2:2:1:2である超電導相とを含む原材料粉末を準備するのが好ましい。酸化超電導線材の内部に含まれる超電導体フィラメントは、組成比率( $\text{Bi, Pb} : \text{Sr} : \text{Ca} : \text{Cu}$ )がほぼ2:2:2:3である超電導相を含むのが好ましい。

【0037】この発明にしたがった酸化超電導線材の製造方法において、原材料粉末が充填される金属管は、銀または銀合金からなるのが好ましい。

【0038】

【発明の実施の形態】図1は、最終目的の超電導相として( $\text{BiPb}) : \text{Sr} : \text{Ca} : \text{Cu} : \text{O}$ 超電導相(臨界温度が約110Kの超電導相で、2223相と称する)を

備えた金属被覆酸化超電導線材の原材料に使用される代表的な粉末の粒径分布を示す。この原材料粉末は、ビスマス( $\text{Bi}$ )、鉛( $\text{Pb}$ )、ストロンチウム( $\text{Sr}$ )、カルシウム( $\text{Ca}$ )、銅( $\text{Cu}$ )のそれぞれの炭酸塩または酸化物を配合比率 $\text{Bi} : \text{Pb} : \text{Sr} : \text{Ca} : \text{Cu}$ が1.8:0.3:1.9:2.0:3.0になるように混合した後、複数回の熱処理と粉碎とを繰返し施したものである。この分布から一般的に平均粒径としては、メディアン径やモード径が採用されている。また、この粉末は、( $\text{BiPb}) : \text{Sr} : \text{Ca} : \text{Cu} : \text{O}$ 超電導相(臨界温度が約80Kの超電導相で、2212相と称する)と、非超電導相である、 $\text{Ca:PbO}$ 、アルカリ土類元素-銅-酸化物( $\text{Ca-Cu-O}$ )等の複数の相または物質とから構成される。

【0039】図1から理解されるように、メディアン径やモード径で表わされる平均粒径は約4 $\mu\text{m}$ 程度であるが、粉末を構成する粒子の径は0.5 $\mu\text{m}$ から50 $\mu\text{m}$ 程度まで広範囲に存在している。原材料粉末の平均粒径と粒子径の分布の範囲は粉末作製手段によって値の大きい側にも小さい側にもシフトさせることができるが、粒子径の分布範囲の幅自体を狭くすることは非常に困難である。原材料粉末をふるいにかけて大きな粒子のみを去除く手法(分級)もあるが、この手法を用いると、去除かれる粒子の種類が均等でなく、意図した目的の組成からずれてしまう等の問題が生じる。したがって、原材料粉末の平均粒径を小さくすることができたとしても、その平均粒子に対して5～10倍程度大きい粒子が原材料粉末に存在することは避けられ得ない。この大きな粒子の存在が、製造される酸化超電導線材の臨界電流値に影響を与える。

【0040】(現象1)図2は、酸化超電導線材の中間製造物として、伸線加工によって縮径された、横断面形状が等方的形状(丸形状)の線材の模式的な断面を示す図である。図2に示すように、丸形状の線材1は、多数本のフィラメント10と、これらのフィラメント10を被覆する金属シース20とから構成される。一般的には、この線材は、圧延加工が施されることによって、テープ形状にされた後、熱処理が施されることによって最終形状の酸化超電導線材にされる。

【0041】図2に示すように、たとえば、線材1の外直径Dは1.0mm程度であり、フィラメント10の数(芯数)が61の場合、フィラメント10の径Dfは、短径と長径があるものの、約50 $\mu\text{m}$ である。このように設計される線材のフィラメントの原材料粉末として、図1に示される粒径分布(最大粒子径が約50 $\mu\text{m}$ )の粉末を用いた場合、最終的に得られる線材の臨界電流値を最大限度まで高めることはできない。

【0042】図3は、最大粒子径が約50 $\mu\text{m}$ の粉末を、図2に示されるようなフィラメント10の径Dfが約50 $\mu\text{m}$ の線材に使用したときに起こり得る状態を模

式的に示す線材の部分断面図である。図3に示すように、線材1においてフィラメント10a、10b、10cは金属シース20によって被覆されている。フィラメント10aと10bで示されるように、多くのフィラメントには、フィラメントの径よりも小さな粒子が均一に充填されている。たとえば、フィラメントの径よりも小さな、2212相11aの粒子、Ca-Cu-O相12の粒子、Ca<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub>相13の粒子等が均一にフィラメント10aと10bに充填されている。これに対して、フィラメント10cで示されるように、ある一部のフィラメントには、大きな粒子が詰まってしまっている。たとえば、フィラメントの径と同等の大きさを有するCa<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub>相13の粒子等がフィラメント10cを占有している。

【0043】ところで、2223相を超電導相の主体とする酸化物超電導線材を製造する場合、原材料粉末を構成する(BiPb)<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>超電導相(2212相)と、非超電導相である、Ca<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub>、アルカリ土類元素-銅-酸化物(Ca-Cu-O)等の複数の相または物質とが熱処理によって反応することによって、(BiPb)<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>超電導相(2223相)が得られる。

【0044】もし、図3に示されるように、フィラメントの径とほぼ同じ大きさ、またはそれ以上の大きさの粒子が中間製造物としての線材に存在した場合、その大きな粒子は、他の種類の粒子と接触する領域が少なく、熱処理が施されても他の種類の粒子との間で充分な反応が起こらず、そのままの状態最終形状の線材に残存することになる。この残留した粒子が導電性のないCa<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub>、アルカリ土類元素-銅-酸化物(Ca-Cu-O)等である場合、そのフィラメント中に配置される2223相の間の電気的な繋がりを妨げることになる。

【0045】図4は、図3に示す線材に熱処理を施すことによって得られた酸化物超電導線材の縦断面を模式的に示す図である。図4に示すように、フィラメント10a、10b、10cがほぼ並行に延びている。電流Iは、線材の長手方向に沿って矢印で示す方向に流れる。フィラメント10aと10bには、2223相11bの粒子が充填されている。これに対して、フィラメント10cには、たとえば、フィラメントの径Dfと同等の大きさを有するCa<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub>相13の粒子が熱処理後においてもそのままの状態に残存し、2223相11bの粒子の間の電気的な繋がりを妨げている。その結果、矢印で示す電流IはCa<sub>2</sub>PbO<sub>4</sub>相13の粒子の存在によって遮断される。これにより、フィラメント10cは線材中に存在しないことと等しいことになり、すなわち電気伝導を担う有効な超電導フィラメントの数が減少することになる。図4では、大きな粒子が1個残存した状態が示されているが、複数個の大きな粒子が残存する場合には複数個のフィラメントが導電性の乏しいものになって

しまう。

【0046】また、線材の外直径がさらに小さく、フィラメントの数が多く500程度になった場合、フィラメントの径Dfは10μm程度になる。この場合、原材料粉末の最大粒子径が10μm程度でも上記と同様の現象が起こり得る。

【0047】以上のことから、最終的に得られる線材の臨界電流値を高めるためには、金属管に充填される原材料粉末の粒子径は、平均粒子径で選択するのではなく、最大粒子径で選択されることが重要であることがわかる。また、その最大粒子径も、製造される線材のフィラメント径よりも小さくなるように選択されるべきであることがわかる。

【0048】(現象2)前述したように、多くの場合、伸線加工等の縮径加工によって得られた等方的形状(丸形状)の線材は、圧延加工が施されることによって、テープ形状に変形される。この際、テープ形状のアスペクト比(テープ形状の幅/厚み)は20程度が採用される。圧延加工によってテープ形状の線材の内部のフィラメントも同様のアスペクト比を有する扁平な形状に変形される。

【0049】図5は、図2に示す外直径(約1.0mm)とフィラメント(径が約50μm)を有する丸形状の線材を圧延加工によってアスペクト比が20のテープ形状に変形した後の線材の模式的な断面図である。図5に示すように、テープ形状の線材2は、多数の扁平形状フィラメント10と、これらのフィラメント10を被覆する金属シース20とから構成される。テープ形状の線材2は、幅Wが約4mm、厚みTが約0.2mmである。各フィラメント10は、幅Wfが約200μm、厚みTfが約10μmである。

【0050】図5に示されるようなフィラメント10の厚みTfが約10μmのテープ形状の線材に、最大粒子径が10μm以上、たとえば約20μmの粉末を使用した場合、次のような現象が起こり得る。

【0051】丸形状の線材においては、最大粒子径(20μm)がフィラメント径(50μm)より小さいため、この中間製造物の段階では、粉末を構成する最大粒子がフィラメントの領域を占有することはない。しかし、丸形状の線材に圧延加工を施すことによってフィラメントの厚み(短径)が小さくなり、テープ形状の線材において最大粒子径(20μm)がフィラメント径(10μm)より大きくなると、最大粒子が潰された状態でフィラメント内の一部に詰まってしまう。このような状態の粒子は、他の種類の粒子と接触する領域が小さく、熱処理が施されても反応によって2223相に変態し難く、そのままの状態に残留しやすい。これに対して、テープ形状の線材において最大粒子径がフィラメント径より小さければ、最大粒子は、ほぼ全表面が他の種類の粒子と接触することになり、熱処理によって反応が起こり

やすく、2 2 2 3 相に変態しやすい。

【0 0 5 2】図 6 は、図 5 に示すテープ形状の線材に熱処理を施すことによって得られた酸化物超電導線材中のフィラメントを模式的に示す部分断面図である。図 6 に示すように、熱処理によって、各フィラメント 1 0 d、1 0 e、1 0 f には 2 2 2 3 相 1 1 b が形成されている。フィラメント径よりも大きな粒子 1 4 は、フィラメント 1 0 d においては圧延加工によって潰された状態で反応せずに残留する。この状態は、(現象 1) に比べて、そのフィラメント 1 0 d の全部を電気伝導を担わない無効なものにするわけでないが、未反応の粒子が存在するため、結果的に電気伝導を担う超電導体の断面積が減少することになる。

【0 0 5 3】また、図 6 に示すように、フィラメント 1 0 f においては、フィラメント径 T f よりも大きな粒子 1 4 は、そのセラミック粒子が銀等からなる金属シース材よりも硬いため、圧延加工等の塑性加工中に金属シース材を突き破る。その結果、フィラメント 1 0 f は隣接するフィラメント 1 0 e と一体化し、いわゆるブリッジング 3 0 が起こる。これにより、設計段階で意図された多芯構造による超電導線材の性能向上に寄与する効果の度合いが低下する。

【0 0 5 4】以上の(現象 1) と(現象 2) に関する考察から、最終的に得られる線材の臨界電流値を高めるためには、金属管に充填される原材料粉末の粒子径は、平均粒子径で選択するのではなく、最大粒子径で選択され

ることが重要であることがわかる。また、その最大粒子径も、製造されるテープ形状の線材のフィラメント径よりも小さくなるように選択されるべきであることがわかる。

【0 0 5 5】なお、本発明の効果は、極細フィラメントを有する酸化物超電導線材においてより顕著に発揮される。

【0 0 5 6】

【実施例】(実施例 1) ビスマス (B i)、鉛 (P b)、ストロンチウム (S r)、カルシウム (C a)、銅 (C u) のそれぞれの炭酸塩または酸化物の原料粉末を配合比率 B i : P b : S r : C a : C u が 1 : 8 : 0 . 3 : 1 . 9 : 2 . 0 : 3 . 0 になるように混合した。この混合粉末に 7 0 0 ~ 8 6 0 ℃ の範囲内の温度で熱処理を複数回繰返し施すことによって、(B i P b) : S r : C a : C u : O<sub>2</sub> 超電導相 (2 2 1 2 相) と、非超電導相である、C a<sub>2</sub>P b O<sub>6</sub>、アルカリ土類元素-銅-酸化物 (C a-C u-O) 等の複数の相または物質とから構成される酸化物超電導体の原材料粉末を作製した。最後にこの原材料粉末を粉砕することによって、金属管としての銀パイプに充填される粉末を準備した。粉砕時間を変化させることによって最大粒子径の異なる 5 種類の粉末を準備した。5 種類の粉末についての粉砕時間 (h) と最大粒子径 (μ m) を表 1 に示す。

【0 0 5 7】

【表 1】

| 粉末番号      | 1   | 2  | 3  | 4   | 5   |
|-----------|-----|----|----|-----|-----|
| 粉砕時間(h)   | 1   | 5  | 20 | 100 | 200 |
| 最大粒径(μ m) | 100 | 50 | 10 | 5   | 1   |

【0 0 5 8】5 種類の粉末を用いて同じ方法で 5 種類の線材を作製した。その方法は次の通りであった。

【0 0 5 9】まず、粉末を銀パイプに充填した後、縮径加工として伸線加工を施すことによって素線材を作製した。この素線材を切断し、別の銀パイプに挿入するための 6 1 本の嵌合用素線を準備した。この 6 1 本の素線を別の銀パイプ内に挿入し、6 1 芯の多芯構造の母材を形成した。この多芯母材に伸線加工を施し、外直径が 1 . 1 mm の丸形状の線材を作製した。この丸形状の線材中の 1 つのフィラメントの短径は約 5 0 μ m であった。

【0 0 6 0】次に、丸形状の線材に一軸方向の圧縮加工として圧延加工を施すことによって、図 5 に示されるような横断面構造を有し、テープ幅 W が 3 . 8 mm、テープ厚み T が 0 . 2 5 mm のテープ形状の線材 2 を得た。各フィラメント 1 0 の厚み(短径) T f は約 1 0 μ m で

あった。このテープ形状の線材に、大気中にて 8 5 0 ℃ 程度の温度で 5 0 時間の熱処理を施した。その後、テープ形状の線材にもう一度圧延加工を施すことによって、テープ幅 W が 4 . 0 mm、テープ厚み T が 0 . 2 2 mm のテープ形状の線材 2 を得た。このときの各フィラメント 1 0 の厚み(短径) T f は変化せず、約 1 0 μ m であった。再度、テープ形状の線材に、大気中にて 8 5 0 ℃ 程度の温度で 1 0 0 時間の熱処理を施した。このようにして 5 種類のテープ形状の酸化物超電導線材を作製した。

【0 0 6 1】以上のようにして作製した 5 種類のテープ形状の超電導線材の液体窒素温度における臨界電流値を測定した。その測定結果を表 2 に示す。

【0 0 6 2】

【表 2】

| 線材番号     | 1 | 2  | 3  | 4  | 5  |
|----------|---|----|----|----|----|
| 使用粉末番号   | 1 | 2  | 3  | 4  | 5  |
| 臨界電流値(A) | 5 | 10 | 50 | 70 | 72 |

【0 0 6 3】表 2 から理解されるように、線材番号 2 と 3 との間で臨界電流値に大きな差が見られる。これは、



前述したように臨界電流値が等方的形状の線材におけるフィラメントの短径と粉末の最大粒子径との関係に依存するためであり、丸形状の線材の段階でのフィラメントの短径(約 $50\mu\text{m}$ )よりも大きい、またはフィラメントの短径とほぼ同等の最大粒子径を有する粉末を使用した線材番号1と2が低い臨界電流値を示し、上記のフィラメントの短径よりも小さい最大粒子径を有する粉末を使用した線材番号3~5が高い臨界電流値を示すからである。

【0064】また、表2から理解されるように、線材番号3と4との間でも少しではあるが、臨界電流値に差が見られる。これは、前述したように臨界電流値がテープ形状の線材におけるフィラメントの短径と粉末の最大粒子径との関係に依存するためであり、テープ形状の線材の段階でのフィラメントの短径(約 $10\mu\text{m}$ )よりも大きい、またはフィラメントの短径とほぼ同等の最大粒子径を有する粉末を使用した線材番号1~3が低い臨界電流値を示し、上記のフィラメントの短径よりも小さい最大粒子径を有する粉末を使用した線材番号4と5が高い臨界電流値を示すからである。

【0065】(実施例2) 実施例1で粉末番号3と4と5を使用して作製した外直径が $1.1\text{mm}$ の3種類の丸形状の線材を使用して、さらに多芯化した3種類の線材を作製した。その方法は次の通りであった。

【0066】3種類の丸形状の多芯線材(61芯)を7等分し、各種類ごとに7本の丸形状の線材を外直径が $5\text{mm}$ 、内直径が $3.5\text{mm}$ の別の銀パイプに挿入して、427芯の多芯構造の母材を形成した。この多芯母材に伸線加工を施し、外直径が $1.1\text{mm}$ の丸形状の線材を作製した。この丸形状の線材中の1つのフィラメントの短径は約 $7\mu\text{m}$ であった。得られた3種類の丸形状の線材に、実施例1と同様の圧延工程と熱処理工程を施すことによって、実施例1と同じ外形形状を有する3種類のテープ形状の酸化物超電導線材を作製した。テープ形状の線材中においてフィラメントの平均的な厚み(短径)は約 $3\mu\text{m}$ であった。

【0067】以上のようにして作製した3種類のテープ形状の超電導線材の液体窒素温度における臨界電流値を測定した。その測定結果を表3に示す。

【0068】

【表3】

| 線材番号     | 6  | 7  | 8  |
|----------|----|----|----|
| 使用粉末番号   | 3  | 4  | 5  |
| 臨界電流値(A) | 20 | 55 | 70 |

【0069】表3から理解されるように、線材番号6と7との間で臨界電流値に大きな差が見られる。これは、前述したように臨界電流値が等方的形状の線材におけるフィラメントの短径と粉末の最大粒子径との関係に依存するためであり、丸形状の線材(427芯)の段階での

フィラメントの短径(約 $7\mu\text{m}$ )よりも大きい最大粒子径を有する粉末を使用した線材番号6が低い臨界電流値を示し、上記のフィラメントの短径よりも小さい最大粒子径を有する粉末を使用した線材番号7と8が高い臨界電流値を示すからである。

【0070】また、表3から理解されるように、線材番号7と8との間でも少しではあるが、臨界電流値に差が見られる。これは、前述したように臨界電流値がテープ形状の線材におけるフィラメントの短径と粉末の最大粒子径との関係に依存するためであり、テープ形状の線材の段階でのフィラメントの短径(約 $3\mu\text{m}$ )よりも大きい最大粒子径を有する粉末を使用した線材番号6と7が低い臨界電流値を示し、上記のフィラメントの短径よりも小さい最大粒子径を有する粉末を使用した線材番号8が高い臨界電流値を示すからである。

【0071】さらに、同じ最大粒子径の粉末を用いた線材番号3(表2)と線材番号6(表3)との間で比較すると、61芯線(線材番号3)では高い臨界電流値( $50\text{A}$ )を示したのに対し、さらに細フィラメント化した427芯線(線材番号6)では低い臨界電流値( $20\text{A}$ )を示した。同じ最大粒子径の粉末を用いた線材番号4(表2)と線材番号7(表3)との間で比較すると、61芯線(線材番号4)ではかなり高い臨界電流値( $70\text{A}$ )を示したのに対し、さらに細フィラメント化した427芯線(線材番号7)では少し低い臨界電流値( $55\text{A}$ )を示した。これらのことから、同じ最大粒径の粉末を用いても、中間製造物の段階での線材中のフィラメントの短径(または厚み)や最終製造物の段階でのフィラメントの短径(または厚み)が異なれば、最終のテープ形状の線材が同じ臨界電流値を示さないことがわかる。したがって、高い臨界電流値を有する酸化物超電導線材を得るためには、中間製造物の段階での線材中のフィラメントの短径(または厚み)と最終製造物の段階でのフィラメントの短径(または厚み)のそれぞれに対して小さい最大粒子径を有する粉末を用いる必要がある。

【0072】以上に開示された実施の形態や実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考慮されるべきである。本発明の範囲は、以上の実施の形態や実施例ではなく、特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての修正や変形を含むものと意図される。

【0073】

【発明の効果】以上のようにこの発明によれば、金属管に充填される原材料粉末の最大粒子径が、製造される線材の内部に含まれる超電導体フィラメントの径よりも小さくなるように原材料粉末を調製することによって、酸化物超電導線材の臨界電流値を最大限度まで高めることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 金属被覆酸化物超電導線材の原材料に使用さ

13

れる代表的な粉末の粒径分布を示す図である。

【図 2】 酸化物超電導線材の中間製造物として、伸線加工によって縮径された、横断面形状が等方的形状（丸形状）の線材の模式的な断面を示す図である。

【図 3】 フィラメントの内部の状態を模式的に示す線材の部分断面図である。

【図 4】 図 3 に示す線材に熱処理を施すことによって得られた酸化物超電導線材の縦断面を模式的に示す図である。

【図 5】 図 2 に示す丸形状の線材を圧延加工によって 10

14

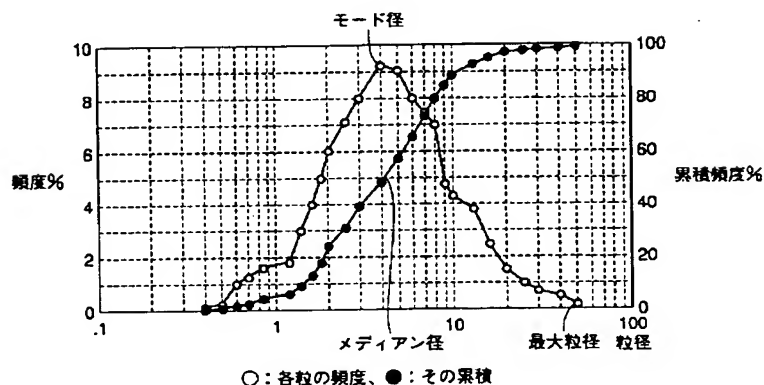
テープ形状に変形した後の線材の模式的な断面図である。

【図 6】 図 5 に示すテープ形状の線材に熱処理を施すことによって得られた酸化物超電導線材中のフィラメントを模式的に示す部分断面図である。

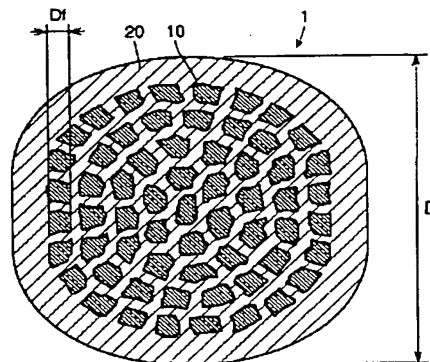
【符号の説明】

1 : 丸形状の線材、2 : テープ形状の線材、10、10a ~ 10f : フィラメント、20 : 金属シース、Df : フィラメント径、Tf : フィラメント厚み。

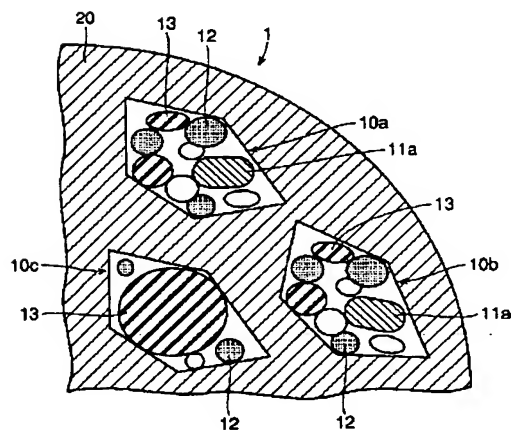
【図 1】



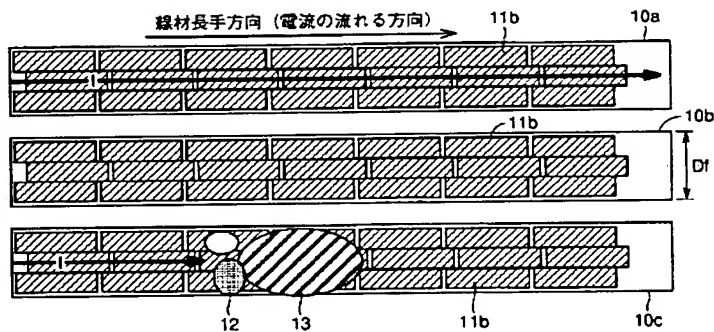
【図 2】



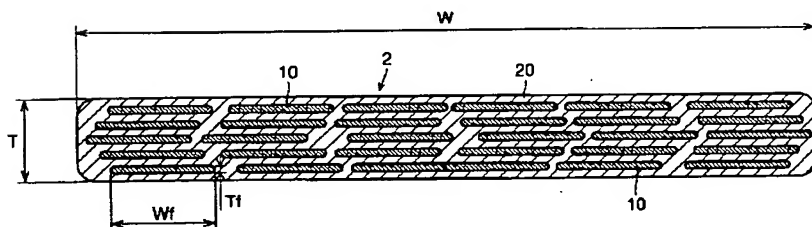
【図 3】



【図 4】



【図 5】



BEST AVAILABLE COPY

れる代表的な粉末の粒径分布を示す図である。

【図2】 酸化物超電導線材の中間製造物として、伸線加工によって縮径された、横断面形状が等方的形状（丸形状）の線材の模式的な断面を示す図である。

【図3】 フィラメントの内部の状態を模式的に示す線材の部分断面図である。

【図4】 図3に示す線材に熱処理を施すことによって得られた酸化物超電導線材の縦断面を模式的に示す図である。

【図5】 図2に示す丸形状の線材を圧延加工によって

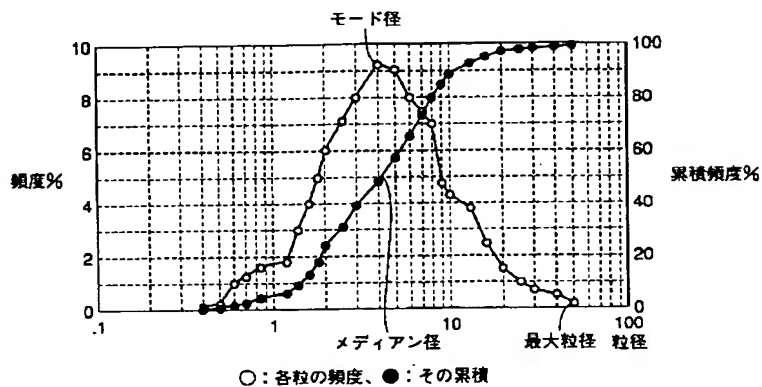
テープ形状に変形した後の線材の模式的な断面図である。

【図6】 図5に示すテープ形状の線材に熱処理を施すことによって得られた酸化物超電導線材中のフィラメントを模式的に示す部分断面図である。

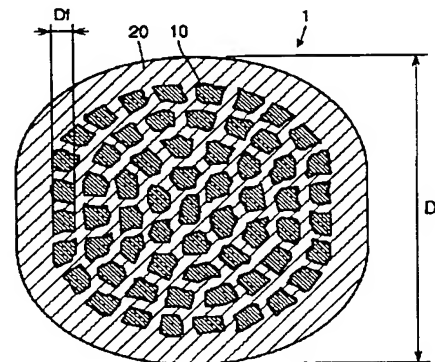
【符号の説明】

1：丸形状の線材、2：テープ形状の線材、10、10a～10f：フィラメント、20：金属シース、Df：フィラメント径、Tf：フィラメント厚み。

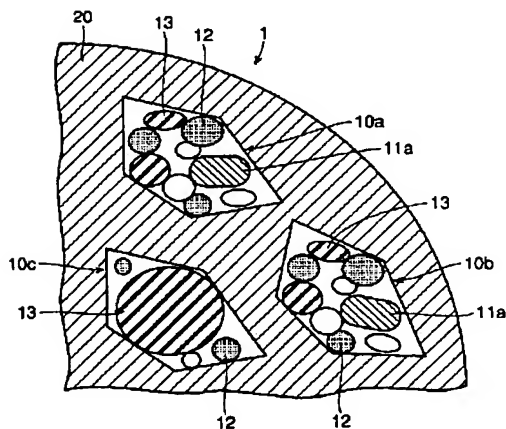
【図1】



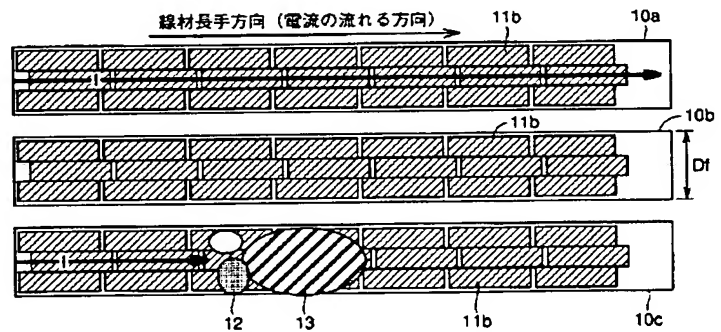
【図2】



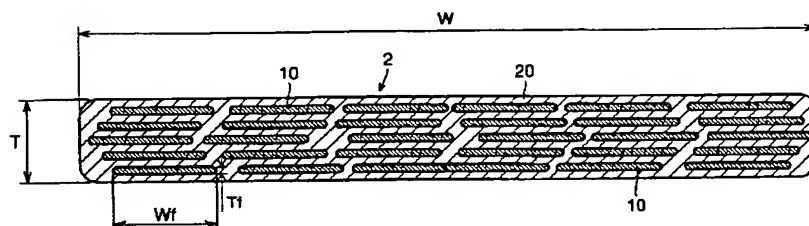
【図3】



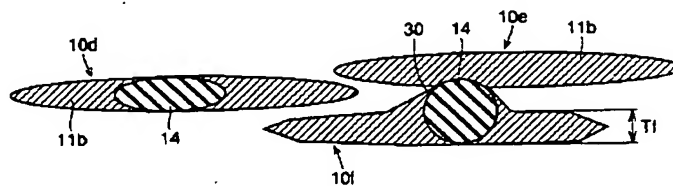
【図4】



【図5】



【図 6】



フロントページの続き

(72)発明者 藤上 純  
大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電  
気工業株式会社大阪製作所内

(72)発明者 小林 慎一  
大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電  
気工業株式会社大阪製作所内  
Fターム(参考) 5G321 AA05 AA06 BA01 BA03 CA09  
CA18 DB02 DB18 DB99